

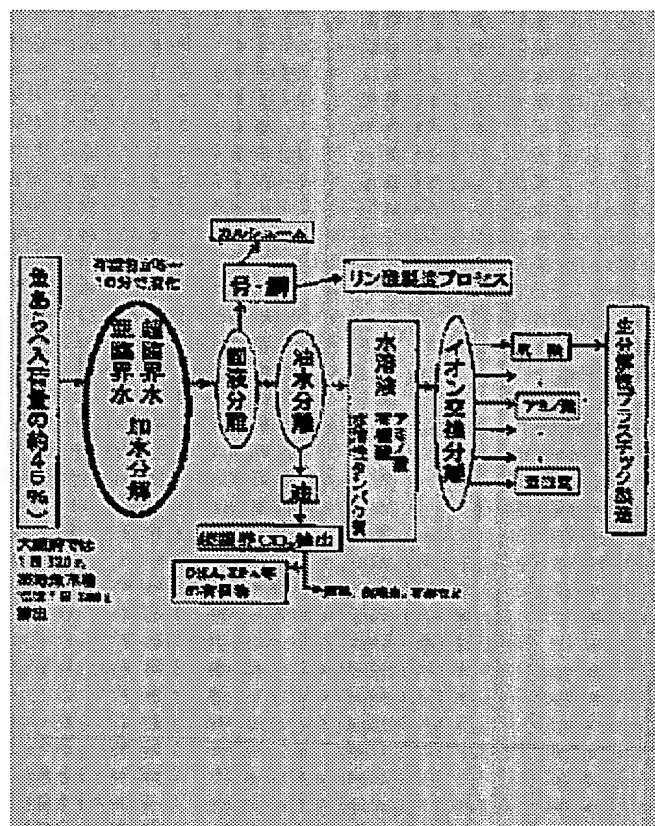
# PRODUCTION OF ORGANIC ACID FROM ORGANIC WASTE

**Patent number:** JP11342379  
**Publication date:** 1999-12-14  
**Inventor:** YOSHIDA HIROYUKI  
**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP  
**Classification:**  
 - international: B09B3/00; B09B3/00; C07B61/00; C07C51/16;  
 C07C53/02; C07C53/08; C07C55/10; C07C59/08;  
 C07C59/265; C07C229/00; C11B13/00  
 - european:  
**Application number:** JP19990090328 19990330  
**Priority number(s):** JP19980083154 19980330; JP19990090328 19990330

Report a data error here

## Abstract of JP11342379

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently produce valuable sources comprising org. acids such as lactic acid, fatty acids, amino acids, EPA and DHA by treating organic wastes such as marine products such as fish waste and marine processed products with supercritical water or subcritical water.  
**SOLUTION:** Treatment with supercritical water is carried out under the conditions of at about  $\geq 375$  deg.C, at about  $\geq 22.1$  MPa and for about 1 to 10 min reaction time. The conditions vary depending on the kinds of the objective org. wastes, their states, treating amts. or the like and more properly, for example, to make the conditions at about 375 to 400 deg.C and at about 22.1 to 24.0 MPa is taken into consideration. The treatment with subcritical water is carried out under conditions of at about 200 to 300 deg.C and at about 1.5 to 15 MPa. More properly, for example, at about 230 to 280 deg.C and at about 1.9 to 5.9 MPa. After the treatment, the solid content such as residual bones is separated by filtering, and the liquefied org. material is separated into an oil contents, fatty acids, lactic acid or the like.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-342379

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
B 0 9 B 3/00		B 0 9 B 3/00	3 0 4 H
	Z A B	C 0 7 B 61/00	B
C 0 7 B 61/00		C 0 7 C 51/16	
C 0 7 C 51/16		53/02	
53/02		53/08	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

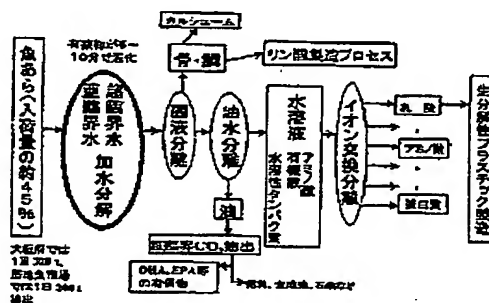
(21) 出願番号	特願平11-90328	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月30日	(72) 発明者	吉田 弘之 大阪府堺市百舌鳥本町3丁目6-5
(31) 優先権主張番号	特願平10-83154	(74) 代理人	弁理士 西澤 利夫
(32) 優先日	平10(1998)3月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
特許法第30条第1項適用申請有り 1997年10月15日~10月17日 社団法人環境科学会開催の「1997年会」において文書をもって発表			

(54) 【発明の名称】 廃棄有機物からの有機酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 廃棄有機物より、付加価値と産業利用性の高い有機質としての乳酸、アミノ酸、EPA、DHA等の有機酸を製造する。

【解決手段】 廃棄有機物を超臨界水もしくは亜臨界水により処理して有機酸を製造する。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平11-342379

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃棄有機物を超臨界水もしくは亜臨界水により処理して有機酸を製造することを特徴とする廃棄有機物からの有機酸の製造方法。

【請求項2】 廃棄有機物が水産廃棄物もしくは水産加工品である請求項1の製造方法。

【請求項3】 有機酸としてカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびアミノ酸のうちの少なくとも1種のを製造する請求項1または2の製造方法。

【請求項4】 カルボン酸としてエイコサペンタエン酸およびドコサヘキサエン酸の少くとも1種のを製造する請求項3の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、廃棄有機物からの有機酸の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、魚市場や飲食店、食品加工業等から廃棄される魚のあら（魚肉や、はらわた、骨、うろこ）等からの廃棄有機物の分解によって、生理活性物質としてのアミノ酸、ペプチドもしくは蛋白質、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）、あるいは生分解性ポリマー、たとえばポリ乳酸等の有用物質、さらに各種の化学品等への利用が期待される有機酸を取得することのできる新しい方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】1996年1月より、ロンドン条約の改正によって食品加工産業等から廃棄される多くの天然有機物の海洋投棄ができなくなった。このため、魚市場や加工場から出る魚のあら（魚肉、はらわた、骨、うろこ）、砂糖工場の廃糖蜜、焼酎工場の絞りかすや廃液をはじめとする各種大量の廃有機物が海洋へ投棄できない状況になっている。たとえば、大阪府だけでも、魚市場から排出される魚のあらは、魚の入荷量の約45%、1日320トンにもものぼると算出されている。このような大量の廃棄有機物の処理が焦眉の課題になっている。

【0003】このような状況において、これら廃棄物をコンポスト化しようとする検討が各方面において進められているが、コンポストの集積にもおのずと限界がある。また一方で、これら廃棄物の有効資源化プロセスの開発も進められており、乾燥粉砕品を養殖魚の餌として利用すること等も試みられている。しかしこの場合にも、乾燥粉砕品そのものは、付加価値が低く、逆に生産販売価格が高くなるため、経済性において実面的でないという問題がある。

【0004】このため、より付加価値が高く、産業上の利用価値の大きな有効資源化を図ることが重要な課題になっている。そこで、この出願の発明は、以上のとおり

の従来技術の問題点を解消し、廃棄有機物の有効資源化

2

して、付加価値と産業上の利用性の高い物質として取得することのできる、新しい技術手段を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この出願は、上記の課題を解決するために、第1の発明として、廃棄有機物を超臨界水もしくは亜臨界水により処理して有機酸を製造することを特徴とする廃棄有機物からの有機酸の製造方法を提供する。また、この出願は、第1の発明に関連して、第2の発明として、廃棄有機物が水産廃棄物もしくは水産加工品である製造方法を、第3の発明として、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびアミノ酸のうちの少なくとも1種のを製造する製造方法をも提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記のとおりの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。まず、この発明が対象とする廃棄有機物は、魚のあらをはじめとする各種の廃棄物や糖分、炭水化物、タンパク質等を成分とする天然あるいは加工品としての有機廃棄物である。

【0007】これらの廃棄有機物を、この発明においては、超臨界水、ないしは超臨界水よりも低温低圧な条件としての亜臨界水によって処理して、有機酸を製造する。この方法で肝要な点は、酸化反応等によってCO<sub>2</sub>という地球温暖化ガスにまで変換することなしに、有効資源としての有機酸を製造し、回収することである。この発明の方法において超臨界水ないしは亜臨界水による加水分解等の処理により生成させる有機酸は、カルボン酸、そしてこれに水酸基やアミノ基が置換されたヒドロキシカルボン酸、アミノ酸、ヒドロキシアミノカルボン酸等である。有機酸には、その無水物やエステル、アミド、アミド結合を持つペプチド等の、処理過程において、もしくは通常の安定化や保護の手段によって生成される誘導体をも含んでいる。

【0008】たとえばカルボン酸としては、酪酸やこはく酸等の一価もしくは多価の脂肪酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）等の長鎖不飽和脂肪酸、ヒドロキシカルボン酸としての、乳酸やクエン酸等が例示される。また各種のアミノ酸やペプチドも例示される。これら有機酸はいずれも有用なものである。たとえばその一つとしての乳酸が重要なものとして考慮される。乳酸は、その希釈溶液に殺菌作用があり、医薬品への応用をはじめ、なめし皮の脱灰や、清涼飲料、合成清酒等にも用いられている物質であって、産業上の利用価値の高いものであり、また、近年では、乳酸を原料としたポリマー（ポリ乳酸）は、生分解性ポリマーとして環境面での価値の高い素材としても注目されているものである。

【0009】また、前記のエイコサペンタエン酸（EP

(3)

特開平11-342379

3

A)は動脈硬化症、血栓病等の治療に、ドコサヘキサエン酸(DHA)は、高脂血症、痴呆症、循環器系疾患等の治療にも有用な物質でもある。また、この発明においては、精製分離されない状態での油分(脂肪酸)は、洗浄剤、界面活性剤等の合成原料として、また、燃料や食用油として有用なものである。

【0010】廃棄有機物は、この発明の方法においては、魚肉類のペーストや微粉末の状態とし、あるいは頭部や背骨のついたままの魚肉や内臓を、水と混合し、加熱加圧して超臨界あるいは亜臨界状態において処理する。この処理は、主として、加水分解として性格づけられるものであるから、これに類似、もしくは同伴する反応が含まれてもよい。

【0011】たとえば、図1は、魚あらの場合について、この発明の方法を加水分解処理として示したものである。その特徴をより具体的に例示すると以下のとおりである。

① 魚あらを亜臨界水加水分解することにより、5～10分程度で有機質の部分が液化する。

【0012】② 骨は液体から簡単に分離(固液分離)できる。骨の主成分はリン酸カルシウムであるため、魚の骨から、リン酸を大量生産することが可能である。リン酸は極めて近い将来枯渇するため、魚あらの骨からリン酸を製造するプロセスを構築することは、地域産業振興のみならず、国家的、地球的观点からもきわめて重要である。

【0013】③ 固液分離された液体は油相と水相に分かれる。

④ 水相には高濃度の乳酸、アミノ酸、水溶性蛋白質、リン酸などが生成する。

⑤ 油相にはDHAやEPAなどの高価植物質が、高濃度で含まれている。これらを分離した後の油は、燃料、食用油、石鹸などの原料として利用できる。

【0014】⑥ 魚あら有機質物(含水率：約70%)100トンから、たとえば生分解性プラスチック(ポリ乳酸)の原料となる乳酸が、200℃、5分程度の分解で約1トン、その後、270℃、7分の分解で油が約48m<sup>3</sup>、アミノ酸5.2トン生成することができる。

以上のように、魚あらを処理することにより、全て付加価値の高い資源に転換することができる。

【0015】一般的には、超臨界水による処理は、

温度：375℃以上

圧力：22.1MPa以上

反応時間：1～10分

の範囲において行う。対象とする廃棄有機物の種類やその状態、処理量等によっても異なるが、より適当には、たとえば温度：375～400℃、圧力：22.1～24.0MPaとすることが考慮される。そして、廃棄有機物の処理量と水との割合については、たとえば全有機炭素換算として、重量比が廃棄有機物/水=0.05

4

～0.2の割合とすることが考慮される。

【0016】亜臨界水による処理では、

温度：200～300℃

圧力：1.5～15MPa

程度とすることが考慮される。より適当には、たとえば温度230～280℃、圧力1.9～5.9MPaとする。また廃棄有機物の処理量と水との割合については、全有機炭素換算として、重量比が、廃棄有機物/水=0.05～0.2の割合とすることが考慮される。

10 【0017】処理後は、たとえば前記図1のように、濾過により残存する骨等の固形分を分離し、液化した有機物は、油分、脂肪酸、そして乳酸等として分離する。有機物の分離に際しては、イオン交換法等により各成分に分離してもよいし、塩基物質の添加によって塩としてもよいし、エステル化してもよいし、さらには直ちに他の有機反応に原料物質として用いてもよい。

【0018】もちろん、この発明は、上記の例示に限られることはなく、様々な価値観化技術として構成することが可能となる。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0019】

【実施例1】(実施例1)図2は、水の相変化について示した温度と圧力との相関図である。これに従って、圧力3～4MPa、温度200℃以上の条件において魚肉の処理を行った。反応は、次の表1の手順に従った。

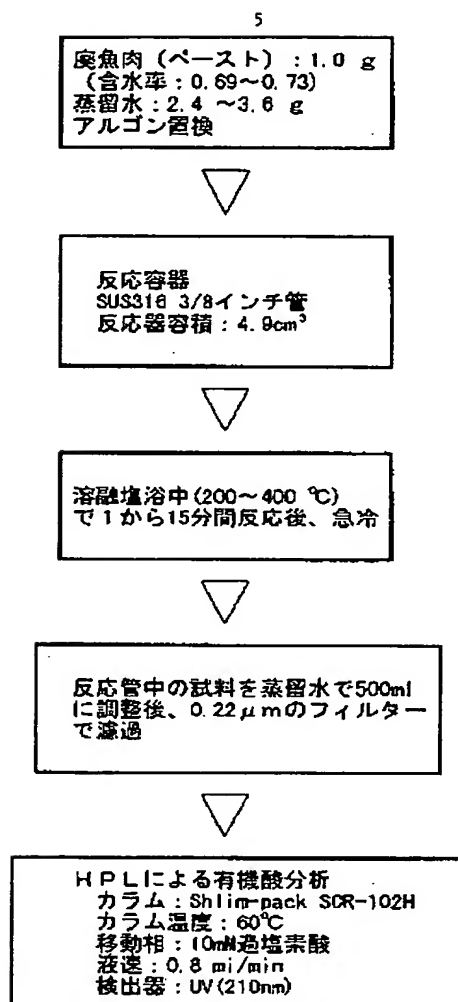
【0020】

【表1】

30

40

50



【0021】図3は、3MPa（30気圧）の条件下で、5分間反応処理した場合の、乳酸（A）と、酢酸、辛酸等の脂肪酸（B）の生成量と反応温度との関係を示したものである。250℃ないしその近傍の温度において、乳酸は、乾燥魚肉1g当り0.35g生成していることが確認される。また、図4は、250℃、3MPaの条件下での処理において、反応時間と乳酸生成量との関係を示している。短い反応時間において効率的に乳酸が生成することがわかる。

（実施例2）ステンレス製反応管（内容積、約7cm<sup>3</sup>）に廃魚肉と水を混合した試料を入れ溶融塩浴（温度200～400℃）中で所定時間処理した。亜臨界および超臨界状態での処理である。生成物である有機酸は、高速液体クロマトグラフィー（カラム：Shim-pack SCR-102

(4)

特開平11-342379

6

H 移動相：10mM過塩素酸、検出条件：Shimadzu SPD-6AV 210nm）を用いて分析した。同時に、生成物の炭素濃度をTOC分析器（Shimadzu TOC-500）により分析した。

【0022】図5は、亜臨界状態での処理における有機酸収率と反応温度との関係を示したものである。収率は、魚肉乾燥重量に対する生成された有機酸の重量として定義している。圧力は水の飽和蒸気圧に相当する。収率のピークは成分によって異なり、乳酸、クエン酸、こはく酸は240℃付近、酢酸は260℃付近に存在する。温度を240℃に設定することにより、乳酸を高収率で得ることができるとが判明した。

【0023】図6は、240℃における有機酸の収率の経時変化を示したものである。各種有機酸とも、反応速度は大きく、乳酸、クエン酸、こはく酸は、7分で収率がピークになることが判明した。

（実施例3）以下の手順によって魚肉の亜臨界状態下での加水分解を行った。

1）処理プロセス

- 20 魚肉（あじ）はワーリングブレンダー（Model 31 BL 92, Dynamic Corporation of America）を用いて最高回転速度で5分間ホモジナイズした後に冷凍庫（253K）で保存した。スウェジロック・キャップを装着したステンレス管（SUS316、内径7mm、長さ150mm、内容積7.0cm<sup>3</sup>）を反応管として用いた。約1.0gの魚肉（含水率69～73%）とミリQ水（3.36cm<sup>3</sup>）を反応管の充填した。超臨界状態にするためには3.06cm<sup>3</sup>（653K）もしくは1.76cm<sup>3</sup>（673K）のミリQ水を加えた。試料中の溶存酸素をアルゴンガスで置換した後に反応管を閉じ、一定温度に予熱した硝酸カリウムと硝酸ナトリウムを含む溶融塩浴（Thomas Kaqaku Co. Ltd）に入れた。反応は473～673Kの範囲で行い、反応管中の圧力を、亜臨界状態については水蒸気表から求め、超臨界状態についてはRedlich-Kwong 式から推算した。所定時間後（1から30分）、反応管を水浴に入れ直ちに室温まで冷却した。

2）有機酸、アミノ酸のHPLCによる分析

- イオン排除カラム（Shim-pack SCR-100H、内径8.0mm×長さ300mm）を用いたHPLC（Shimadzu LC-6A）を各有機酸濃度を求めるために使用した。移動相として10mol/lの過塩素酸を333Kに維持されたカラムに0.8cm<sup>3</sup>/minの流量で流した。反応生成物はミリQ水で500cm<sup>3</sup>に希釈した後、ミリポア膜（孔径0.22μm）で濾過して油濁や不溶性固体を除去した。希釈したサンプル（0.020cm<sup>3</sup>）を注入して、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、蟻酸の濃度は分光光度計（Shimadzu SPD-6AV）により測定した（波長210nm）。各有機酸の保持時間は既知量の標準有機酸を内部標準として試料に添加することによって確か

めた。アミノ酸濃度はHPLCシステム(Shimadzu LC-10 A, SC-07/S 1504カラム)と蛍光光度計(Shimadzu RF-535)を用いてポストカラム法によって決定した。

### 3) 水溶性生成物のTOC測定

反応生成物の全有機炭素 (TOC) を TOC 分析装置 (Shimadzu TOC-500) によって測定した。標準的方法に従って、0.01 cm<sup>3</sup> の水溶性生成物を TOC 分析装置に注入した。TOC は全炭素 (TC) から無機炭素 (IC) を差し引いて求めた。測定した全ての試料において IC の値は TC の 10% 以下であった。

4) 原料および固体生成物の炭素、窒素および水素含有量

原料魚肉と固体生成物の炭素、窒素および水素含有量を CHN coder (Yanaco, MT-3) によって測定した。分析の前に試料をオープン (348 K) で2日間乾燥した。試料数 mg を CHN coder に負荷して測定した。

### 5) 結果

### ②魚肉の亜臨界状態下での液化

473 K、573 Kおよび623 Kでの反応生成物（反応時間5分）については、473 K（1.52 MPa）では反応生成物として水相と固相が得られた。573 K（8.40 MPa）では固相の量が減少し、油相が形成\*

\*された。反応温度を623 K (16. 17 MPa) にあげると固相が消失し、油相の量も減少した。二酸化炭素、窒素などのガス状生成物は測定した反応条件下では顕著に見られなかった。表2に示すように乾燥した原料魚肉の炭素、窒素および水素含有量はそれぞれ58. 74%、11. 11%、8. 66%であった。その他(21. 48%)にはイオウや酸素原子が含まれている。固体生成物の成分比は原料魚肉のものに近かった。図7は固体の量が反応温度の上昇とともに減少していることを示している。これらの結果は固体生成物が未反応魚肉であることを示唆している。図7では油相の容積が反応温度とともに増加し、580 K以上で減少することも示している。油相は反応温度の上昇とともに固体の一部から生成した。高い反応温度では油相は他の有機性化合物に分解された。GC/MSを用いた分析では、油相はアラキドン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)などの有用な脂肪酸を含んでいることが確認された。これらの結果は魚肉は亜臨界加水分解によって短時間に液化され、油相と水相に変換されることを示している。

[ 0 0 2 4 ]

【表2】

CHN contents of dry fish meat and dry solids

	Carbon (wt%)	Nitrogen (wt%)	Hydrogen (wt%)	Others (wt%)	Ash (wt%)
Fish meal	58.45	11.06	8.62	21.85	0.007
solid product	59.35	11.40	8.65	20.16	0.430

## 【0025】②水相の全有機炭素（TOC）

水相のTOCの乾燥した原料魚肉のTOCに対する比を反応温度に対して図8にプロットした。水相のTOCは473Kでの0.3(kgC/kgC)から徐々に増加し573K以上では一定値(0.65kgC/kgC)に達したが、これは65%の原料魚肉の有機炭素が水相に回収されることを示している。TOCは超臨界条件下では減少した(673K, 30.0MPa)。TOCの反応温度の上昇にともなう増加は図7で示された反応温度の上昇に伴う固体の減少によってよく説明できる。513Kでの水相のTOCの経時変化は図9に示されている。TOCは時間とともに急激に増加し10分までに一定値に達したが、これは亜臨界状態下での加水分解反応が非常に速いこと、この条件下では二酸化炭素が生成されないことを示唆している。次に水相の有機酸とアミノ酸をHPLCシステムで分析した。

【0026】④水相での有機酸生産

図10に水相に生産される有機酸収率（反応時間5分）を反応温度にプロットした。収率は乾燥魚肉1kgから生産される有機酸量（kg）として定義した。乳酸は原料魚肉に0.27kg/kg-dry meat含まれていたが、51.3K（3.35MPa）で5分間の反応で

0.03 kg/kg-dry meatの乳酸がみられた。超臨界状態下では(653 Kと673 K, 30.0 MPa), ほとんどの乳酸は5分以内に分解されていた。一方、酢酸は530 K以上で生産され、最大収率は653 K (30.0 MPa) の条件下で0.01 kg/kg-dry meatであった。図11は513 Kでの有機酸収率に及ぼす反応時間の影響を示している。乳酸はこの条件下で徐々に分解した。これらの結果は魚肉中に含まれる乳酸は513 Kまではかなり安定であることを示している。亜臨界状態下での魚肉の液化は魚肉からの乳酸回収に有利である。この結果に基づくと、大阪府で毎日排出される廃魚(320トン)から2.9トンの乳酸が生産できることになる。この乳酸は生分解性ポリマーの有用な原料となる。

【0027】④水相でのアミノ酸の生産

図12は反応時間5分におけるアミノ酸収率の反応温度の影響を示している。シスチン、アラニン、グリシン、ロイシンが反応温度513 Kから623 Kの範囲で生産された。ヒスチジン収率は反応温度の増加とともに減少した。反応温度513 K (3.35 MPa) で30分間の間に生産されたシスチン、アラニン、グリシン、ロイシンの量はそれぞれ0.029、0.015、0.01、

(6)

特開平11-342379

9

0.006 kg/kg-dry meatであった。例えば、大阪府で排出される廃魚肉320トンから約2.7トンのシスチンが生産できる。

【0028】513Kでのアミノ酸生産の経時変化が図13に示されている。シスチン、アラニン、グリシン、ロイシンの収率は時間とともにほぼ直線的に増加した。一方、ヒスチジンの収率は時間とともに減少した。このように、亜臨界加水分解は廃魚肉から有用物質を回収する効率的なプロセスであることが示された。各種有機酸、アミノ酸、DHA、EPA等が魚肉から生産されることになる。そして、以上の結果は反応温度がこれらの物質の収率に大きな影響を与えることを示している。これは多段の反応が効率的なプロセスに有利であることを意味している。例えば、低温(513K)の第1段反応で乳酸を回収し、高温(540K)の第2段反応でアミノ酸や脂肪酸を生産できることになる。排水処理施設からのスラッジや多くの産業からの有機性廃棄物もこのプロセスの出発原料となりうる。

【0029】

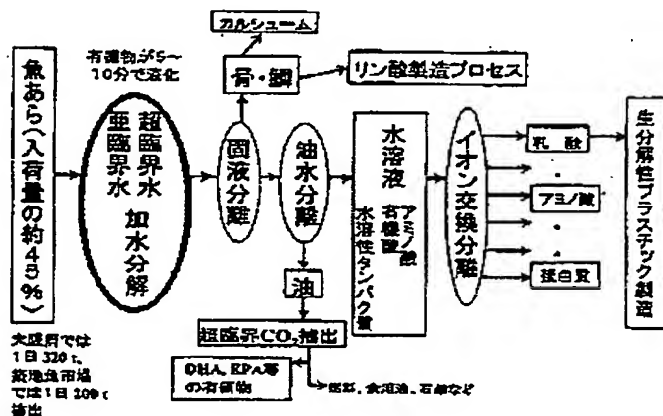
【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、魚のあら等の廃棄有機物より、効率的に、乳酸、脂肪酸、アミノ酸、EPA、DHA等の有機酸からなる有用資源の製造が可能とされる。

【図面の簡単な説明】

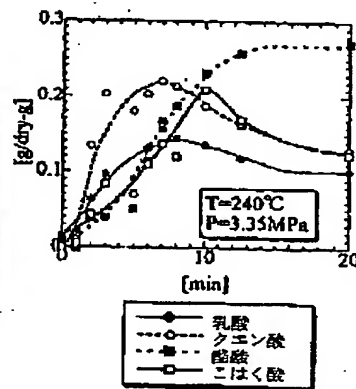
10

- \* 【図1】 魚あらの処理プロセスを例示した図である。  
 【図2】 水の相変化を示した温度-圧力相関図である。  
 【図3】 実施例としての反応温度と乳酸等の生成量との関係を示した図である。  
 【図4】 実施例としての反応時間と乳酸の生成量との関係を示した図である。  
 【図5】 実施例としての反応温度と有機酸収率との関係を示した図である。  
 【図6】 実施例としての反応時間と有機酸収率との関係を示した図である。  
 【図7】 固体と油相の量の反応温度との関係を例示した図である。  
 【図8】 水相DOCの反応温度との関係を例示した図である。  
 【図9】 水相DOCの反応時間との関係を例示した図である。  
 【図10】 有機酸収量の反応温度との関係を例示した図である。  
 【図11】 有機酸収量の反応時間との関係を例示した図である。  
 【図12】 アミノ酸収量の反応温度との関係を例示した図である。  
 【図13】 アミノ酸収量の反応時間との関係を例示した図である。

【図1】



【図6】

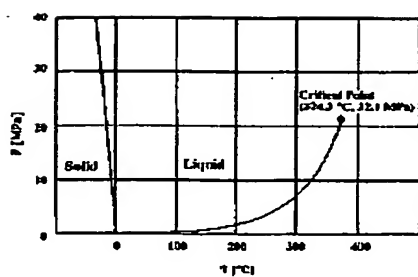


BEST AVAILABLE COPY

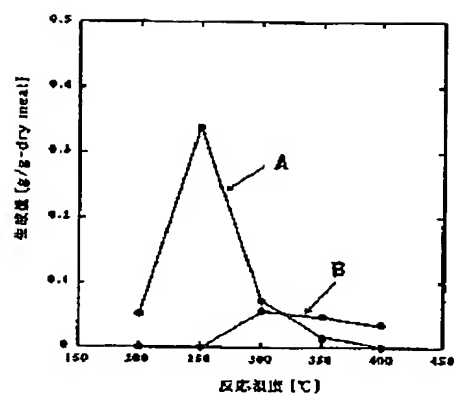
(7)

特開平11-342379

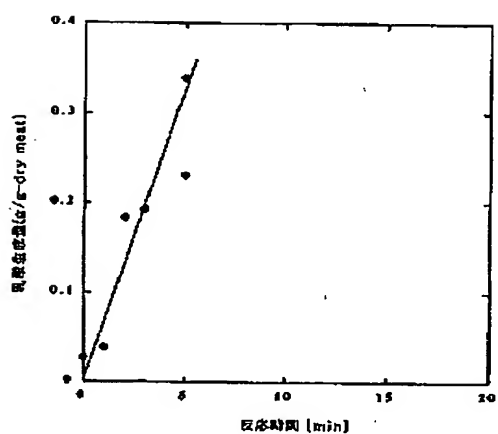
【図2】



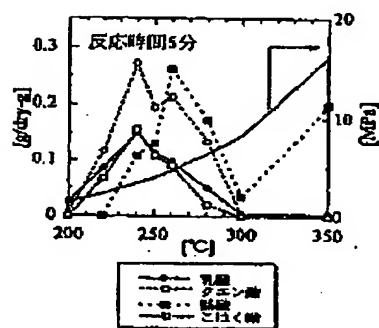
【図3】



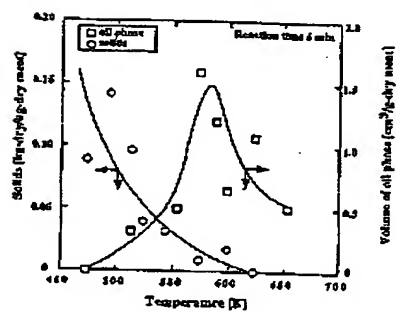
【図4】



【図5】



【図7】

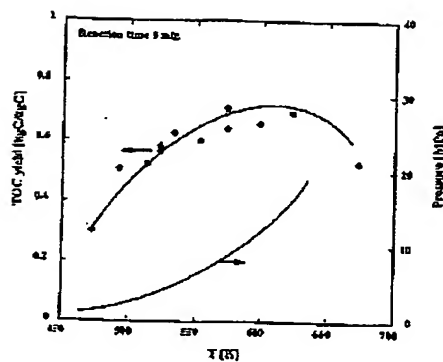


BEST AVAILABLE COPY

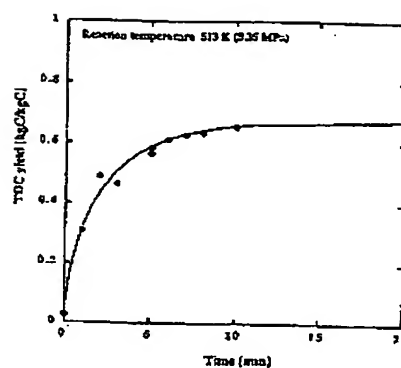
(8)

特開平11-342379

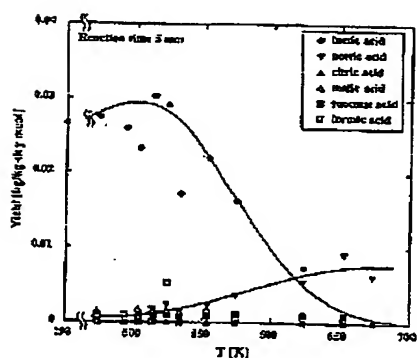
【図8】



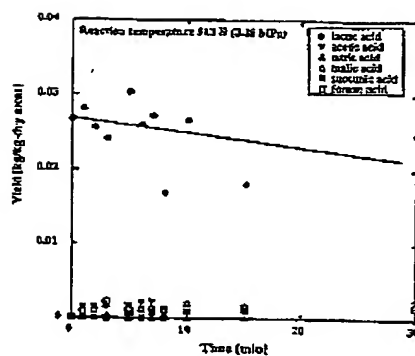
【図9】



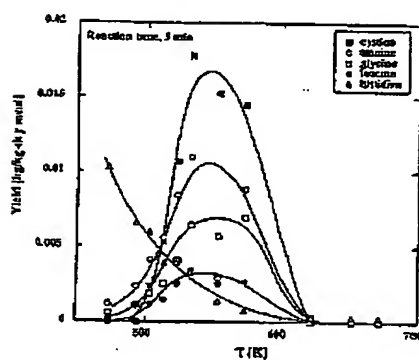
【図10】



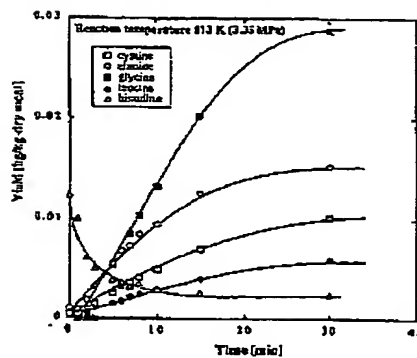
【図11】



【図12】



【図13】



BEST AVAILABLE COPY

(9)

特開平11-342379

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】図6は、240℃における有機酸の収率の経時変化を示したものである。各種有機酸とも、反応速度は大きく、乳酸、クエン酸、こはく酸は、7分で収率がピークになることが判明した。

（実施例3）以下の手順によって魚内の亜臨界状態での加水分解を行った。

1) 処理プロセス

魚肉（あじ）はワーリングブレンダー（Model 31 BL 92, Dynamic Corporation of America）を用いて最高回転速度で5分間ホモジナイズした後に冷凍庫（253K）で保存した。スウェジロック・キャップを装着したステンレス管（SUS316、内径7mm、長さ150mm、内容積7.0cm<sup>3</sup>）を反応管として用いた。約1.0gの魚肉（含水率69-73%）とミリQ水（3.36cm<sup>3</sup>）を反応管の充填した。超臨界状態にするためには3.06cm<sup>3</sup>（653K）もしくは1.76cm<sup>3</sup>（673K）のミリQ水を加えた。試料中の溶存酸素をアルゴンガスで置換した後に反応管を閉じ、一定温度に予熱した硝酸カリウムと亜硝酸ナトリウムを含む溶融塩浴（Thomas Kagaku Co. Ltd）に入れた。反応は473-673Kの範囲で行い、反応管中の圧力を、亜臨界状態については水蒸気表から求め、超臨界状態についてはRedlich-Kwong 式から推算した。所定時間後（1から30分）、反応管を水浴に入れ直ちに室温まで冷却した。

2) 有機酸、アミノ酸のHPLCによる分析

イオン排除カラム（Shim-pack SCR-100H、内径8.0mm×長さ300mm）を用いたHPLC（Shimadzu LC-6A）を各有機酸濃度を求めるために使用した。移動相として10mol/lの過塩素酸を333Kに維持されたカラムに0.8cm<sup>3</sup>/minの流量で流した。反応生成物はミリQ水で500cm<sup>3</sup>に希釈した後、ミリボア膜（孔径0.22μm）で濾過して油滴や不溶性固体を除去した。希釈したサンプル（0.020cm<sup>3</sup>）を注入して、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、蟻酸の濃度は分光光度計（Shimadzu SPD-6AV）により測定した（波長210nm）。各有機酸の保持時間は既知量の標準有機酸を内部標準として試料に添加することによって確かめた。アミノ酸濃度はHPLCシステム（Shimadzu LC-10A、SC-07/S 1504カラム）と蛍光光度計（Shimadzu RF-535）を用いてポストカラム法によって決定した。

3) 水溶性生成物のTOC測定

反応生成物の全有機炭素（TOC）をTOC分析装置（S

himadzu TOC-500）によって測定した。従って、0.01cm<sup>3</sup>の水溶性生成物をTOC分析装置に注入した。TOCは全炭素（TC）から無機炭素（IC）を差し引いて求めた。測定した全ての試料においてICの値はTCの10%以下であった。

4) 原料および固体生成物の炭素、窒素および水素含有量

原料魚肉と固体生成物の炭素、窒素および水素含有量をCHN coder（Yanaco, MT-3）によって測定した。分析の前に試料をオープン（348K）で2日間乾燥した。試料数mgをCHN coderに負荷して測定した。

5) 結果

①魚内の亜臨界状態での液化

473K、573Kおよび623Kでの反応生成物（反応時間5分）については、473K（1.52MPa）では反応生成物として水相と固相が得られた。573K（8.40MPa）では固相の量が減少し、油相が形成された。反応温度を623K（16.17MPa）にあげると固相が消失し、油相の量も減少した。二酸化炭素、窒素などのガス状生成物は測定した反応条件下では顕著に見られなかった。表2に示すように乾燥した原料魚肉の炭素、窒素および水素含有量はそれぞれ58.74%、11.11%、8.66%であった。その他（21.48%）にはイオウや酸素原子が含まれている。固体生成物の成分比は原料魚肉のものに近かった。図7は固体の量が反応温度の上昇とともに減少していることを示している。これらの結果は固体生成物が未反応魚肉であることを示唆している。図7では油相の容積が反応温度とともに増加し、580K以上で減少することも示している。油相は反応温度の上昇とともに固体の一部から生成した。高い反応温度では油相は他の有機性化合物に分解された。GC/MSを用いた分析では、油相はアラキドン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）などの有用な脂肪酸を含んでいることが確認された。これらの結果は魚肉は亜臨界加水分解によって短時間に液化され、油相と水相に変換されることを示している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】②水相での有機酸生産

図10に水相に生産される有機酸収率（反応時間5分）を反応温度にプロットした。収率は乾燥魚肉1kgから生産される有機酸質量（kg）として定義した。乳酸は原料魚肉に0.027kg/kg-dry meat含まれていたが、513K（3.35MPa）で5分間の反応で0.03kg/kg-dry meatの乳酸がみられた。超臨

(10)

特開平11-342379

昇状態下では(653Kと673K、30.0MPa)、ほとんどの乳酸は5分以内に分解されていた。一方、酢酸は530K以上で生産され、最大収率は653K(30.0MPa)の条件下で0.01kg/kg-dry meatであった。ピログルタミン酸は、220℃前後から生成が始まり、270℃付近で最大値(約0.04kg/kg-dry meat)を示し400℃付近で消失した。このことから、ピログルタミン酸は魚肉中の蛋白質の加水分解により生成したものと考えられる。図11は、ピログルタミン酸の生成量が最大値となる温度270℃で有機酸収率に及ぼす反応時間の影響を示している。乳酸およびリン酸は反応時間によってほとんど影響を受けておらず、この温度までは安定していることを示している。一方、ピログルタミン酸は、約30分で最大値0.1kg/kg-dry meatとなっている。この結果に基づくと、まず、200℃で亜臨界水加水分解を行い、乳酸およびリン酸を回収した後、270℃で亜臨界水加水分解を行い、大量のピログルタミン酸を回収するプロセスの構築が可能である。大阪府で毎日排出される廃魚(320トン)から、2.9トンの乳酸および9.6トンのピログルタミン酸が生産できることになる。乳酸は生分解性ポリマーの有用な原料となる。また、ピログルタミン酸は、常温で苛性ソーダ溶液と接触させると容易にグルタミン酸ソーダになるため、調味料の有望な供給源となる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】513Kでのアミノ酸生産の経時変化が図13に示されている。シスチン、アラニン、グリシン、ロイシンの収率は時間とともにほぼ直線的に増加した。一方、ヒスチジンの収率は時間とともに減少した。このように、亜臨界加水分解は廃魚肉から有用物質を回収する効率的なプロセスであることが示された。各種有機酸、アミノ酸、DHA、EPA等が魚肉から生産されることになる。そして、以上の結果は反応温度がこれらの物質の収率に大きな影響を与えることを示している。これは多段の反応が効率的なプロセスに有利であることを意味している。例えば、低温(200℃)の第1段反応で乳酸を回収し、高温(270℃)の第2段反応でアミノ酸や脂肪酸を生産できることになる。排水処理施設からのスラッジや多くの産業からの有機性廃棄物もこのプロセスの出発原料となりうる。

【手続補正4】

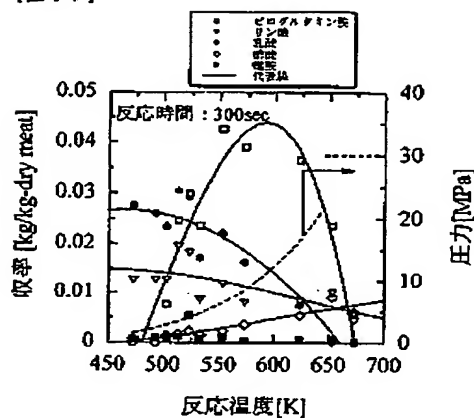
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図10】



【手続補正5】

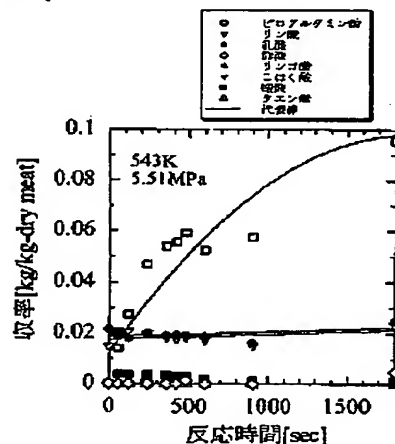
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図11】



BEST AVAILABLE COPY

(11)

特開平11-342379

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

C 0 7 C 53/08

C 0 7 C 55/10

55/10

59/08

59/08

59/265

59/265

229/00

229/00

C 1 1 B 13/00

C 1 1 B 13/00

B 0 9 B 3/00

ZAB